



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I516548 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 11 日

(21) 申請案號：098135205

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 19 日

(51) Int. Cl. : C08L9/06 (2006.01)

C08L51/06 (2006.01)

B60C1/00 (2006.01)

(30) 優先權：2008/10/20 德國

10 2008 052 116.7

(71) 申請人：朗盛德意志有限公司 (德國) LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (DE)

德國

(72) 發明人：史丹豪森 諾伯特 STEINHAUSER, NORBERT (DE)；歐布克特 華納 OBRECHT, WERNER (DE)；哈迪 大衛 HARDY, DAVID (GB)；葛羅絲 湯姆斯 GROSS, THOMAS (DE)

(74) 代理人：林秋琴；何愛文

(56) 參考文獻：

US 2008/0169053A1

審查人員：黃振東

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 26 頁

(54) 名稱

經官能化之二烯橡膠及微凝膠之橡膠混合物，製造方法，及混合物之用途

RUBBER MIXTURES WITH FUNCTIONALIZED DIENE RUBBERS AND WITH MICROGELS, A PRODUCTION PROCESS, AND USE OF THE MIXTURES

(57) 摘要

本發明涉及具有官能化的二烯基橡膠以及具有微凝膠體的橡膠混合物、涉及一種生產方法、並且涉及這些混合物用於生產具有濕滑阻力並且具有低滾動阻力的低磨耗機動車輛輪胎的用途。

The invention relates to rubber mixtures with functionalized diene rubbers and with microgels, to a production process, and to the use of the mixtures for the production of low-abrasion motor-vehicle tyres which have wet-slip resistance and which have low rolling resistance.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 98135205

※ 申請日： 98.10.19 ※IPC 分類：

C08L 9/06, 51/06
 B30C 1/00

一、發明名稱：(中文/英文)

經官能化之二烯橡膠及微凝膠之橡膠混合物，製造方法，及混合物之用途

RUBBER MIXTURES WITH FUNCTIONALIZED DIENE
 RUBBERS AND WITH MICROGELS, A PRODUCTION
 PROCESS, AND USE OF THE MIXTURES

二、中文發明摘要：

本發明涉及具有官能化的二烯基橡膠以及具有微凝膠體的橡膠混合物、涉及一種生產方法、並且涉及這些混合物用於生產具有濕滑阻力並且具有低滾動阻力的低磨耗機動車輛輪胎的用途。

三、英文發明摘要：

The invention relates to rubber mixtures with functionalized diene rubbers and with microgels, to a production process, and to the use of the mixtures for the production of low-abrasion motor-vehicle tyres which have wet-slip resistance and which have low rolling resistance.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及具有官能化的二烯基橡膠以及具有微凝膠體的橡膠混合物，涉及一種生產方法、以及涉及該混合物用於生產高耐磨性機動車輛輪胎（它具有濕滑阻力以及具有低滾動阻力）的用途。

【先前技術】

在輪胎中所希望的一種重要的性質是對乾燥以及濕潤表面好的附著性。這裏提高一種輪胎的滑移阻力而同時不減弱滾動阻力以及磨耗是很難的。低滾動阻力對於低燃料消耗是重要的，並且高耐磨性對於高輪胎壽命是決定性的因素。

輪胎的滑移阻力以及滾動阻力大部分依賴於所使用的構成該輪胎的橡膠類的動態機械性能。為了降低滾動阻力，用於該輪胎胎面的橡膠在比較高的溫度下（從60°C到100°C）具有高回彈性。另一方面，有利於提高濕潤-滑移阻力的橡膠在低溫下（0°C）具有一個高阻尼因數，並且對應的在從0°C至23°C的範圍內具有低回彈性。為了獲得與這種複合要求型材的順應性，由不同的橡膠組成的混合物被用於該胎面。通常的方法是使用由具有比較高的玻璃化轉變溫度的一種或多種橡膠（如苯乙烯-丁二烯橡膠）、以及具有相對低的玻璃化轉變溫度的一種或多種橡膠（如具有高1,4-順式含量的聚丁二烯、或對應的具有低苯乙烯含量以

及極低乙烯基含量的一種苯乙烯-丁二烯橡膠、或具有低乙烯基含量的在溶液中生產的一種聚丁二烯)組成的混合物。

對於低滾動阻力輪胎胎面的生產，陰離子聚合的溶液橡膠包含雙鍵，如溶聚丁二烯以及溶苯乙烯-丁二烯橡膠，具有超過相應的乳聚橡膠的優點。除其他之外，還在乙烯基含量的可控制性中、以及在與此有關的玻璃化轉化溫度中、以及在分子內的支化中發現了這些優點。該結果實際上在輪胎的濕滑阻力以及滾動阻力之間的關係中是特別有利的。通過舉例的方式，美國專利5227425描述了一種溶液SBR以及二氧化矽來生產輪胎胎面。已經發展了多種端基改性方法以便獲得在性質方面的進一步改善，如在EP-A 334 042中通過舉例的方式描述的使用丙烯酰胺丙基二甲基胺(dimethyl-aminopropylacrylamide)，或如EP-A 447 066中描述的使用甲矽烷基醚。然而由於該橡膠的高分子量，這些端基的重量比是非常小的，並且這些端基因此可以對在填充劑以及橡膠分子之間的相互作用僅具有一個小的影響。EP-A 1 000 971披露了包含羧基的相對高的官能化的共聚物，並且是由乙烯基芳香化合物以及二烯組成的，具有高達60%含量的1,2-鍵二烯(乙烯基含量)。US 2005/0 256 284 A1描述了由二烯以及官能化的乙烯基芳香族的單體組成的共聚物。所述共聚物的缺點在於該官能化的乙烯基芳香族的單體的複雜合成，並且在於這些官能團的選擇受到極大的限制，因為能被使用的僅有的這些官能團是在陰離

子聚合反應期間不進入與引發劑的任何反應的那些。特別的，不可能使用具有氫原子的那些官能團，它們能夠形成氫鍵並且因此能夠在該橡膠混合物中形成特別有利的與該填充劑的相互作用。

該文獻描述了用於這些輪胎的滾動阻力減小的多種的測量法，並且這些包括在由含碳碳雙鍵的橡膠類組成的輪胎胎面中使用聚氯丁二烯凝膠（EP-A 405 216）以及聚丁二烯凝膠（DE-A 42 20 563）。使用聚氯丁二烯凝膠的缺點在於該橡膠的高價格、聚氯丁二烯的高密度，以及在使用過的輪胎的再利用的過程中因為含氯組分可能產生的環境缺點。根據DE-A 42 20 563的聚丁二烯凝膠不顯示所述的缺點，但是這裏不僅在低溫（從-20至+20°C）而且在比較高的溫度下（從40至80°C）動態阻尼降低了，並且這導致了在實際中這些輪胎的滾動阻力的優點但在濕滑性能方面的缺點。根據GB專利1 078 400的硫-交聯的橡膠凝膠顯示出沒有增強作用並且因此不適合用於本申請。

因此一個目的是提供不具有現有技術的這些缺點的橡膠混合物。

【發明內容】

出人意料地，現在已經發現根據本發明的橡膠混合物，包括（A）至少一種官能化的二烯基橡膠，該二烯基橡

膠具有一種聚合物鏈，該聚合物鏈由基於至少一種二烯的重複單位組成並且任選地由一種或多種乙烯基芳香族的單體組成，以及 (B) 至少一種苯乙烯/丁二烯橡膠凝膠，該橡膠凝膠具有在甲苯中從1至25的膨脹指數並且具有從5至1000 nm的顆粒大小，以及還有 (C) 適當時的另外的橡膠類、填充劑類、以及橡膠助劑類，這些橡膠混合物在低溫下具有高動態阻尼以及在一個比較高的溫度下具有極低的動態阻尼，因此不僅在滾動阻力方面有利而且在濕滑性能以及還在關於磨耗方面有利。

本發明由此提供了橡膠混合物，包括 (A) 至少一種官能化的二烯基橡膠，該二烯基橡膠具有一種聚合物鏈，該聚合物鏈由基於至少一種二烯的重複單位組成並且任選地由一種或多種乙烯基芳香族的單體組成，以及 (B) 至少一種苯乙烯/丁二烯橡膠凝膠，該橡膠凝膠具有在甲苯中從1至25的膨脹指數並且具有從5至1000 nm的顆粒大小，以及還有 (C) 適當時的另外的橡膠類、填充劑類、以及橡膠助劑類。

在該官能化的二烯基橡膠 (A) 中二烯優選地是1,3-丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、1-苯基-1,3-丁二烯和/或1,3-己二烯。特別優選地是使用1,3-丁二烯和/或異戊二烯。

用於本發明的目的優選的乙烯基芳香族的單體是苯乙

烯、鄰、間和/或對甲基苯乙烯、對叔丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘、二乙烯基苯、三乙烯基苯、和/或二乙烯基萘。特別優選地是使用苯乙烯。

在本發明的一個優選的實施方案中，該官能化的二烯基橡膠類（A）具有按重量計從0至60%、優選地按重量計從15%至45%的共聚的乙烯基芳香族的單體含量，以及按重量計的從40%至100%、優選地是按重量計從55%至85%的二烯類含量，其中在二烯中1,2-鍵的二烯含量（乙烯基含量）是按重量計從0.5%至95%、優選地是按重量計從10%至85%，並且共聚的乙烯基芳香族的單體以及二烯的總體是100%。

該官能化的二烯基橡膠類（A）特別優選地是由按重量計從40%至100%的1,3-丁二烯的以及按重量計從0至60%的苯乙烯組成的，其中這些鍵合的官能團和/或鹽的比例是基於按二烯基橡膠的重量計的100%，按重量計從0.02%至5%。

在該官能化的二烯基橡膠中的這些官能團和/或鹽的實例是羧基、羥基、胺、羧酸酯、甲醯胺、或磺酸基團。優選的是羧基基團或羥基基團。優選的鹽類是鹼金屬羧酸鹽類、鹼土金屬羧酸鹽類、鋅的羧酸鹽類、以及銨的羧酸鹽類、以及還有鹼金屬磺酸鹽類、鹼土金屬磺酸鹽類、鋅的磺酸鹽類、以及銨的磺酸類。

在本發明的一個非常特別優選的實施方案中，(A)是由基於1,3-丁二烯以及苯乙烯的重複單位組成的一種官能化的二烯基橡膠，其中該橡膠已經用羥基和/或羧基基團進行了官能化。

這裏這些官能化的二烯基橡膠(A)優選地是(如以舉例的方式在DE 102008023885.6中所描述的)經由二烯類、以及適當時乙烯基芳香族的聚合物在溶液中的聚合反應，跟隨著引入一些官能團而進行生產。

苯乙烯/丁二烯橡膠凝膠(B)是經由以下物質的交聯生產的微凝膠體

SBR- 苯乙烯/丁二烯共聚物具有按重量計從0至100%的苯乙烯含量，優選地是按重量計從10%到60%，和/或

XSBR- 苯乙烯/丁二烯共聚物以及具有另外極性的不飽和單體的接枝聚合物，諸如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-甲氧基甲基甲基丙烯醯胺(N-methoxymethylmeth-acrylamide)、N-乙醯氧基甲基甲基丙烯醯胺、丙烯腈、二甲基丙烯醯胺、丙烯酸羥基乙酯、丙烯酸羥丙酯、丙烯酸羥丁酯、甲基丙烯酸羥基乙酯、甲基丙烯酸羥基丙酯、甲基丙烯酸羥丁酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸丁二醇酯、三羥甲基丙烷三甲基丙

烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、具有按重量計從0至99% 苯乙烯含量以及具有按重量計的從1%至25%的共聚的極性單體含量。

在這些苯乙烯/丁二烯橡膠凝膠中 (B)，特別優選的是XSBR-苯乙烯/丁二烯共聚物或包含甲基丙烯酸羥基乙酯、甲基丙烯酸羥基丙酯、甲基丙烯酸羥基丁酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、和/或季戊四醇四甲基丙烯酸酯的接枝聚合物，作為極性的不飽和單體。

術語共聚物還包含由2或多種單體組成的聚合體類。

該苯乙烯/丁二烯橡膠凝膠類具有從5至1000 nm的顆粒大小，優選地從20至400 nm (DVN值至DIN 53 206)，從1至25的在甲苯中的膨脹指數 (Q_i)，優選地從1至20。該膨脹指數是由包含溶劑的凝膠 (在以20 000 rpm離心作用之後) 的重量以及該乾的凝膠的重量計算出的：

Q_i 凝膠的濕重/凝膠的乾重。

為了確定膨脹指數，通過舉例的方式，將250 mg的SBR凝膠在25 ml的甲苯中振動膨脹24小時。通過離心作用將該凝膠分離並且稱重然後在70°C乾燥至恒重並且再次稱重。

在一個優選實施方案中，這些苯乙烯/丁二烯橡膠凝膠 (B) 包括具有從20至50 mg KOH/g羥基基團的含量的XSBR-苯乙烯/丁二烯共聚物。這裏苯乙烯/丁二烯橡膠凝膠 (B)的羥基含量是經由與乙酸酐反應並且用KOH將該生成物釋放的乙酸滴定至DIN 53240而測定的，是以具有mg KOH/g聚合物的羥基數目形式。

這些苯乙烯/丁二烯橡膠初始產物優選地是經由乳液聚合法生產的，與其相關的內容見實例I. Franta, *Elastomers and Rubber Compounding Materials*, Elsevier, Amsterdam 1989, pages 88 to 92。

這些橡膠初始產物進行交聯產生苯乙烯/丁二烯橡膠凝膠 (B) 發生在膠乳狀態中，並且這可以或者是在聚合反應的過程中通過與多官能單體的共聚反應，並且持續該聚合反應達到高的轉化，或者是由單體-進料的方法，通過使用高度內轉化的聚合反應，或聚合反應之後經由後交聯作用，或者還有是通過這兩個方法的一個組合來發生。另一個可能性是經由在調節劑（如硫醇）存在的條件下的聚合反應進行生產。

在苯乙烯/丁二烯橡膠與具有交聯作用的多官能化合物經由共聚反應進行交聯的情況下，優選使用具有至少兩個、優選地從2至4個可共聚的碳碳雙鍵的多官能共聚單

體，實例是二異丙烯基苯、二乙烯基苯、二乙烯醚、二乙烯基砜、鄰苯二甲酸二烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、異氰尿酸三烯丙酯、1,2-聚丁二烯、N,N'-間亞苯基馬來醯亞胺和/或偏苯三酸三烯丙基酯。可以使用的其他的化合物是：多羥的、優選的是二至四氫化的C₂-C₁₀醇的丙烯酸酯類以及甲基丙烯酸酯類，諸如乙二醇、1,2-丙二醇、丁二醇、己二醇、具有從2至20、優選地從2至8個氧乙烯單位的聚乙二醇，新戊二醇、雙酚A、甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、以及由脂肪族的二以及多元醇類並且還有馬來酸、富馬酸、和/或衣康酸組成的不飽和聚酯類、。

該多官能化合物的使用量優選地是基於該全部單體混合物按重量計從0.5%至15%、特別優選地是按重量計從1%至10%。

苯乙烯/丁二烯橡膠進行交聯產生SBR-橡膠凝膠可以經由具有交聯作用的化學品的後交聯在膠乳形式發生。具有交聯作用的適當的化學品的實例是有機過氧化物、如過氧化二異丙苯、叔丁基過氧化異丙苯、二(叔丁基過氧基異丙基)苯、二叔丁基過氧化物、過氧化二苯醯、二(2,4-二氯苯甲醯基)過氧化物、叔丁基過苯甲酸酯、以及還有有機物偶氮化合物、諸如偶氮二異丁腈以及偶氮雙環己烷腈、並且還有二-以及多聚巰基化合物，諸如二巰基-乙烷、1,6-二巰基己烷、1,3,5三巰基三嗪、以及巰基封端的聚硫橡膠類、諸如雙氯乙基甲醛與多硫化鈉的巰基封端反應的產

物。對於進行後交聯反應的理想溫度自然是取決於該交聯劑的反應性。該反應可以在從室溫至大約170°C的溫度下進行，適當時在一個提高的壓力下，與其相關的內容見 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], 4th edition, volume 14/2, page 848。

過氧化物是特別優選的交聯組合物。在此方面，參見例如EP-A 1 307 504。

適當時，一種顆粒增大也可以通過團聚作用在交聯之前、期間、或之後於膠乳形式下進行。

在有機溶劑中生產的苯乙烯/丁二烯橡膠也可以作為初始材料用於該苯乙烯/丁二烯橡膠凝膠的生產。在這種情況下，建議在水中將該橡膠的溶液乳化、適當時，借助於一種乳化劑，並且隨後在除去該有機溶劑之前或之後使用適當的交聯劑將該生成的乳液交聯。適當的交聯劑是上述的交聯劑。

在本發明的一個優選實施方案裏，基於按該橡膠的總量的重量計的100份，該苯乙烯/丁二烯橡膠凝膠（B）的比例是按重量計從1至100份、特別優選地是按重量計從5至75份。術語總量不僅包括官能化的二烯基橡膠而且包括可以存在的任何上述的橡膠。

根據本發明的這些橡膠混合物可以不僅包括所提及的官能化的二烯基橡膠 (A) 以及苯乙烯/丁二烯橡膠凝膠 (B)，而且還包括作為組分 (C) 的其他的橡膠，諸如天然橡膠或另外的其他的合成橡膠類。如果這些橡膠存在，基於在該橡膠混合物中橡膠的總體，它們的量通常是在按重量計的從0.5至85%的範圍內，優選地是按重量計的從10至75%。另外添加的橡膠類的量進而取決於根據本發明的橡膠混合物的對應的、所打算的用途。

附加的橡膠的實例是天然橡膠以及合成橡膠。

從本文獻所知的合成橡膠以舉例的方式列清單於此。除其他之外它們還包括

BR - 聚丁二烯

ABR - 丁二烯/丙烯酸酯C₁-C₄-烷基共聚物

IR - 聚異戊二烯

E-SBR - 經由乳液聚合法生產的具有按重量計的從1%至60%、優選地是按重量計從20%至50%的苯乙烯含量的苯乙烯-丁二烯共聚物

IIR - 異丁烯-異戊二烯-共聚物

NBR - 具有按重量計的從5%至60%、優選地是按重量計從10%至40%的丙烯腈含量的丁二烯-丙烯腈共聚物

HNBR- 部分氫化的或完全地氫化的NBR橡膠

EPDM- 乙烯-丙烯-二烯三聚物

以及還有所述橡膠的混合物。用於機動車輛輪胎的生產的有意義的材料具體是：天然橡膠、E-SBR、以及還有具有高於 -50°C 的玻璃化轉變溫度的溶液SBR、使用基於Ni、Co、Ti、或Nd的催化劑生產的具有高順式含量 ($> 90\%$) 的聚丁二烯橡膠、以及還有具有高達80%的乙烯基含量的聚丁二烯橡膠、以及還有這些橡膠的混合物。

可用于根據本發明的橡膠混合物的填充劑是在橡膠工業中已知的任何填充劑。這些填充劑包括活性填充劑以及惰性填充劑二者。

可以提及的實例是：

- 細顆粒二氧化矽，通過舉例的方式，經由從矽酸鹽溶液沉澱，或具有從5至 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ (BET比表面積) 優選地從20至 $400\text{ m}^2/\text{g}$ ，的比表面積的鹵化矽的火焰水解法而生產，並且具有從10至400 nm的初級顆粒大小。適當時，這些二氧化矽也可以採取與其他的金屬氧化物的混合氧化物的形式，諸如以下金屬的氧化物：Al、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr 或Ti；

- 合成的矽酸鹽類，諸如矽酸鋁、或鹼土金屬矽酸鹽(如矽酸鎂或矽酸鈣)，具有從20至 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 的BET比表面積以及具有從10至400 nm的初級顆徑；

- 天然的矽酸鹽類，諸如高嶺土以及二氧化矽的任何其

他的天然存在的形式；

- 玻璃纖維類以及玻璃纖維產物類（片、股）、或玻璃微珠粒類；
- 金屬氧化物類，諸如氧化鋅、氧化鈣、氧化鎂、或氧化鋁；
- 金屬碳酸鹽類，諸如碳酸鎂、碳酸鈣、或碳酸鋅；
- 金屬氫氧化物類，如氫氧化鋁或氫氧化鎂；
- 金屬硫酸鹽類，諸如硫酸鈣、硫酸鋇；
- 碳黑類：這裏有待使用的這些碳黑是通過火焰-黑方法、槽法-黑方法、爐-黑方法、氣-黑方法、熱解-黑方法、或乙炔-黑方法、或電弧法生產的碳黑，它們的BET比表面積是從9至200 m²/g，如下列碳黑：SAF、ISAF-LS、ISAF-HM、ISAF-LM、ISAF-HS、CF、SCF、HAF-LS、HAF、HAF-HS、FF-HS、SPF、XCF、FEF-LS、FEF、FEF-HS、GPF-HS、GPF、APF、SRF-LS、SRF-LM、SRF-HS、SRF-HM和MT、或根據ASTM的下列碳黑：N110、N219、N220、N231、N234、N242、N294、N326、N327、N330、N332、N339、N347、N351、N356、N358、N375、N472、N539、N550、N568、N650、N660、N754、N762、N765、N774、N787、以及N990；
- 橡膠凝膠類，特別是基於聚丁二烯和/或聚氯丁二烯的那些，具有從5到1000 nm的顆粒大小。

所使用的優選的填充劑類包括細-顆粒二氧化矽類和/

或碳黑類。

提及的該填充劑類能被單獨或以一種混合物來使用。在一個特別優選的實施方案中，這些橡膠混合物包括由淡色的填充劑類組成的一種混合物作為填充劑類，這些淡色的填充劑類諸如細顆粒二氧化矽、以及碳黑類，其中淡色的填充劑類與碳黑類的混合比是從0.01:1至50:1，優選地是從0.05:1至20:1。

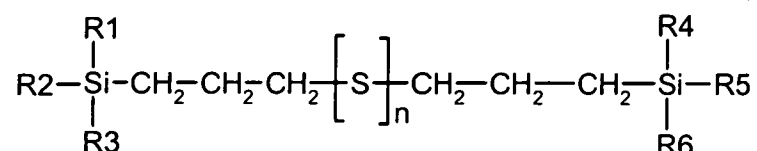
基於橡膠的按重量計100份，在此使用的填充劑的量是按重量計在從10至500份的範圍內。優選地是使用按重量計的從20至200份。

在本發明的另一個實施方案中，這些橡膠混合物還包括橡膠助劑類，這些助劑通過舉例的方式提高橡膠混合物的加工性能、或用作這些橡膠混合物的交聯、或提高了由根據本發明的橡膠混合物生產的固化橡膠的物理特性，用於這些橡膠的具體的所打算的用途、或提高在橡膠以及填充劑之間的相互作用、或用作該橡膠與該填充劑的偶聯。

橡膠助劑的實例是：交聯劑類（如硫或硫-供體化合物）、以及還有反應加速劑類、抗氧化劑類、熱穩定劑類、光穩定劑類、抗臭氧劑類、加工助劑類、增塑劑類、增粘劑類、發泡劑類、染料類、顏料類、蠟類、增充劑類、有

機酸類、矽烷類、阻滯劑類、金屬氧化物類、增充劑油類、如DAE（蒸餾芳香族提取物）油劑類、TDAE（經處理的蒸餾芳香族提取物）油類、MES（溫和（Mild）的提取的溶劑化物）油劑類、RAE（剩餘芳香族提取物）油劑類、TRAE（經處理的剩餘芳香族提取物）油劑類、以及環烷的以及重環烷的油劑類、以及還有活化劑類。

適當的矽烷類的一些實例是在 EP A 1 318 172 中說明的化合物。優選的矽烷類是包含硫的有機矽化合物類，諸如具有下列結構式的二（三烷氧基甲矽烷基丙基聚硫烷）：



其中 $n =$ 從 2 至 6，其平均數優選地是 2 或 4，以及

R1-R6 是相同的或不同的具有從 1 至 12 碳原子的烷氧基部分（moieties），優選地是甲氧基和/或乙氧基。這種類型的產物是可商購的，如來自 Evonik 的 Si 75 矽烷（ $n=2$ ）以及 Si 69 矽烷（ $n=4$ ）。

基於按總的橡膠類的重量計的 100 份，含硫的有機矽化合物的使用總量有利地是從 0.2 phr 至 12 phr。

基於按總的橡膠的重量計的 100 份，橡膠助劑的總量是在按重量計從 1 至 300 份的範圍內。優選地是使用按重量計從 5 至 150 份橡膠助劑。

本發明進一步提供了用於生產根據本發明的橡膠混合物的一種方法，該方法是通過將至少一種官能化的二烯基橡膠與至少一種苯乙烯/丁二烯橡膠凝膠，以及如果適當的話，與此外的橡膠類、填充劑類、以及助劑類在從20°C至220°C的溫度下在一個混合裝置中按上述的量進行混合。

該混合物可以是在一種單階段法或在一多階段法中生產的，優選的是從2至3個混合階段。硫以及促進劑的添加優選地是在該最終混合階段中發生，如在一個軋輥上，這裏優選的溫度是在從30至90°C範圍內。

適合於該混合物的生產的元件的實例是軋輥、捏合機、密煉機、或混合擠出機。

本發明還提供了根據本發明的橡膠混合物的用途，用於橡膠固化物的生產，尤其用於生產輪胎，特別是輪胎胎面。

根據本發明的橡膠混合物還適合於生產模製品，如生產以下物品：電纜護套、或軟管、傳動皮帶類的、傳送機皮帶類、軋輥覆蓋物、剎車底板類、密封圈以及減振元件類。

以下這些實例用來闡明本發明，沒有產生任何的限制作用。

【實施方式】

實例

一種苯乙烯/丁二烯橡膠凝膠的生產

為了混合研究，使用了具有 $T_g = -15^\circ\text{C}$ 的一種苯乙烯/丁二烯橡膠凝膠。這種凝膠在甲苯中具有按重量計的95%的不溶解的部分。在甲苯中的膨脹指數是7.4。羥基數目是32.8 mg KOH/g凝膠。

該凝膠是通過將下列單體混合物在 5°C 、在300份水（基於所說的單體份數）、4.5份樹脂酸、0.1份對孟烷過氧化氫（para-menthane hydroperoxide）作為引發劑、0.07份乙二胺四乙酸鈉、0.05份硫酸化鐵七水合物、以及0.15份甲醛次硫酸鈉的存在下共聚反應12小時而生產的。

單體	數量比例 [按重量計的份]
丁二烯	44.5
苯乙烯	46.5
三羥甲基丙烷 三 甲基丙烯酸酯	1.5
甲基丙烯酸羥乙酯	7.5

然後將該混合物加熱，並且在 70°C 的溫度下在減壓條

件下經由蒸汽蒸餾將殘餘單體移出。然後添加2份（基於100份的產物）的抗氧化劑2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚，基於100份的產物。然後將該膠乳添加到氯化鈉/硫酸的一種水溶液中以便引起凝結。將橡膠屑分離出，用水清洗、並且在50°C下、在減壓條件下使其乾燥。

作為官能化的二烯基橡膠，的該橡膠混合物使用一種苯乙烯-丁二烯橡膠（SBR）組成如下：

乙烯基含量：基於無油橡膠按重量計46%，

苯乙烯含量：基於無油橡膠按重量計24.5%，

門尼粘度：52 ME，確定為ML1+4（100°C）（根據DIN 53 523），

含油量（TDAE油）：基於充油橡膠按重量計29.1%，

COOH官能度：35 meq./kg。

為了對比，使用了無官能化的苯乙烯-丁二烯橡膠BUNA VSL 5025 - 2，來自Lanxess Deutschland GmbH（Lanxess）的一種產品組成如下：

乙烯基含量：基於無油橡膠按重量計46%，

苯乙烯含量：基於無油橡膠按重量計24%，

門尼粘度：50 ME，確定為ML1+4（100°C）（根據DIN 53 523），

含油量（TDAE油）：基於充油橡膠按重量計27.5%。

這些橡膠混合物的組成在以下表1中列出：

表1：

以phr的起始物質	x. 1 對比	x. 2 對比	x. 3 對比	x. 4 本 發明
BUNA VSL 5025-2 (未官能化的, 比較)	96.3	96.3	0	0
SBR (官能化的)	0	0	97.6	97.6
高度順式的聚丁二烯 (BUNA® CB 24, Lanxess)	30	30	30	30
苯乙烯-丁二烯橡膠凝膠	0	15	0	15
二氧化矽 (ULTRASIL® 7000 GR, Evonik)	90	90	90	90
碳黑 (VULCAN® J/N375), Cabot	7	7	7	7
TDAE 油 (VIVATEC® 500, Hansen und Rosenthal)	10	10	8.7	8.7
鋅皂 (AKTIPLAST® GT RheinChemie Rheinau GmbH)	3.5	3.5	3.5	3.5
硬脂酸 (EDENOR® C 18 98-100), Cognis Deutschland GmbH	1	1	1	1
抗氧化劑 (VULKANOX® 4020/LG, Lanxess)	2	2	2	2
Antioxidant (VULKANOX®)	2	2	2	2

HS/LG, Lanxess)				
氧化鋅 (ZINC WHITE ROTSIEGEL®), Grillo Zinkoxid GmbH	2	2	2	2
輕穩定劑蠟 (ANTILUX ®654, RheinChemie Rheinau GmbH)	2	2	2	2
矽烷 ® (SI 69, Evonik)	7.2	7.2	7.2	7.2
磺胺 (VULKALENT® E/C), Lanxess	0.2	0.2	0.2	0.2
硫磺 (MAHLSCHWEFEL 90/95 CHANCEL®), Solvay Barium Strontium	1.6	1.6	1.6	1.6
N-叔-丁基-2-苯並噻唑次磺醯 胺 (VULKACIT® NZ/EGC, Lanxess)	1.6	1.6	1.6	1.6
二苯胍 (VULKACIT ® D/C, Lanxess)	2.2	2.2	2.2	2.2

將上述的混合物（無硫、N-叔丁基-2-苯並噻唑次磺醯胺、二苯胍、以及還有磺醯胺）在一個第一混合階段中在150°C下在一個1.5 L的捏合機中進行混合。然後將混合物排出並且冷卻至室溫24小時，並且在一個第二混合步驟在一個1.5 L的捏合機中再加熱至150°C。然後將其冷卻，並且將該混合物的組分硫以及N-叔丁基-2-苯並噻唑次磺醯

胺、二苯胍、以及還有磺醯胺在一個軋輥上在從40°C至60°C的條件下進行混合。

將上述的混合物在壓機中在160°C下固化20分鐘。相應的固化橡膠的這些性質列於表2中。

表2：

變數	Ex. 1 對 比	Ex. 2 對 比	Ex. 3 對 比	Ex. 4 本 發 明
磨耗 [mm ³] (DIN 53516)	100	97	94	86
在23°C的回彈阻力 [%]	32.5	28.5	34	31
在60°C的回彈阻力 [%]	55	59.5	62	62
在0°C的tan δ (以10 Hz的 動態阻尼)	0.35 0	0.43 0	0.45 2	0.4 86
在60°C的tan δ (以10 Hz的 動態阻尼)	0.11 2	0.09 7	0.10 0	0.0 94
tan δ 最大值 (在60°C下以 1 Hz的MTS 振幅掃描)	0.18 3	0.16 2	0.15 4	0.1 44

輪胎應用需要低滾動阻力，並且這種低滾動阻力是存在的，當在該固化橡膠裏測量的值是以下所列時：在60°C

的一個高回彈性的值、在高溫下（60°C）在動態阻尼中的一個低 $\tan \delta$ 的值以及在該振幅掃描中的一個 $\tan \delta$ 最大值。如表2中可見，根據本發明的實例4的固化橡膠特點是在60°C具有高回彈性，在60°C的動態阻尼中的一個低 $\tan \delta$ 值，以及在振幅掃描中的一個低 $\tan \delta$ 最大值。

輪胎應用還需要高濕滑阻力，並且如果該固化橡膠在低溫下（0°C）的動態阻尼中具有一個高 $\tan \delta$ 值，這種高濕滑阻力是存在的。如從表2中可見，根據本發明的實例4的固化橡膠特徵是在0°C的動態阻尼中具有一個高 $\tan \delta$ 值。

輪胎應用此外需要高耐磨性。如可以從表2中所見，根據本發明的實例4的固化橡膠特徵是具有非常低的DIN磨耗。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

修正 補 星 月 日	專利申請案第 98135205 號 ROC Patent Application No. 98135205 修正後無劃線之中文申請專利範圍-附件(二) Amended Claims in Chinese - Encl. (II) (民國 104 年 09 月 21 日送呈) (Submitted on September 21, 2015)	2015 年 09 月 21 日修正
------------------	--	--------------------

公 告 本

七、申請專利範圍：

1. 一種橡膠混合物，其包括 (A) 至少一種官能化的二烯基橡膠，該二烯基橡膠具有一種聚合物鏈，該聚合物鏈由基於至少一種二烯的重複單位組成並且任選地由一種或多種乙烯基芳香族的單體組成，以及 (B) 至少一種包括具有從 20 至 50 mg KOH/g 羥基基團的含量的 XSBR-苯乙烯/丁二烯共聚物橡膠凝膠，該橡膠凝膠具有在甲苯中從 1 至 25 的膨脹指數並且具有從 5 至 1000 nm 的顆粒大小，以及還包含或不包含 (C) 另外的橡膠類、填充劑類、以及橡膠助劑類；其中該官能化的二烯基橡膠是由按重量計從 40% 至 100% 的 1,3-丁二烯以及按重量計從 0 至 60% 的苯乙烯所組成，並且其鍵合的官能團和/或鹽的比例基於按二烯基橡膠的重量計的 100% 是按重量計從 0.02% 至 5%；其中該官能化的二烯基橡膠是由基於 1,3-丁二烯以及苯乙烯的重複單位組成，並且已經使用羥基和/或羧基進行了官能化；且該 XSBR-苯乙烯/丁二烯共聚物橡膠凝膠的比例，基於按橡膠總量的重量計的 100 份，是按重量計的從 1 至 100 份。

2. 如申請專利範圍第 1 項的橡膠混合物，其特徵在於該 XSBR-苯乙烯/丁二烯共聚物橡膠凝膠的比例，基於按橡膠總量的重量計的 100 份，是按重量計的從 5 至 75 份。

3. 如申請專利範圍第 1 項的橡膠混合物，其特徵在於該 XSBR-苯乙烯/丁二烯共聚物橡膠凝膠為接枝聚合物，其包括：甲基丙烯酸羥基乙酯、甲基丙烯酸羥基丙酯、甲基丙烯酸羥基丁酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、三羥甲基丙烷三甲基

丙烯酸酯、和/或季戊四醇四甲基丙烯酸酯。

4. 一種如申請專利範圍第1至3項中任一項的橡膠混合物的生產方法，其特徵在於至少一種官能化的二烯基橡膠與至少一種XSBR-苯乙烯/丁二烯共聚物橡膠凝膠、並且與或不與另外的橡膠類、填充劑類、以及橡膠助劑類在從20°C至220°C的溫度下在一個混合裝置中進行混合。

5. 一種如申請專利範圍第1至3項中任一項的橡膠混合物的用途，係用於生產橡膠固化物類。

6. 一種如申請專利範圍第1至3項中任一項的橡膠混合物的用途，係用於生產輪胎。